

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Seisaku KUMAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: PROCESS FOR RECOVERING FLUOROPOLYMERS



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

2001-063503

March 7, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

AB-4



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 3月 7日

出願番号  
Application Number:

特願2001-063503

[ST.10/C]:

[JP2001-063503]

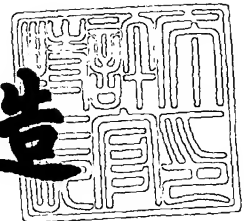
出願人  
Applicant(s):

セイミケミカル株式会社  
旭硝子株式会社

2002年 2月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3003695

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010089

【提出日】 平成13年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 49/00  
C08J 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内

    【氏名】 熊井 清作

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内

    【氏名】 深津 隆

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内

    【氏名】 徳倉 良太

【特許出願人】

    【識別番号】 000108030

    【氏名又は名称】 セイミケミカル株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100103584

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 角田 衛

    【電話番号】 03-3218-5645

【選任した代理人】

【識別番号】 100117721

【弁理士】

【氏名又は名称】 高草 俊治

【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081249

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素ポリマーの回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボン酸基を有する含フッ素ポリマー（以下、Cポリマーという）、およびスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー（以下、Sポリマーという）を含有し、表面に無機粒子が付着したイオン交換膜を溶媒により膨潤させて表面の無機粒子を除去した後、Sポリマーの良溶媒であり、かつCポリマーの貧溶媒である溶媒に接触させ、主としてCポリマーからなる固形物とSポリマーを溶解した溶液とを、固液分離により回収することを特徴とする含フッ素ポリマーの回収方法。

【請求項 2】

イオン交換膜を膨潤させる溶媒が、水溶性の有機溶媒と水との混合溶媒である請求項 1 記載の含フッ素ポリマーの回収方法。

【請求項 3】

Sポリマーの良溶媒であり、かつCポリマーの貧溶媒である溶媒は、該溶媒に対するSポリマーの溶解度が、該溶媒に対するCポリマーの溶解度の10倍以上である請求項 1 または 2 記載の含フッ素ポリマーの回収方法。

【請求項 4】

無機粒子を除去した後のイオン交換膜を、Sポリマーの良溶媒であり、かつCポリマーの貧溶媒である溶媒に接触させる前に、酸で処理することによりCポリマーおよびSポリマーを塩型から酸型に変換する請求項 1 ～ 3 いずれか記載の含フッ素ポリマーの回収方法。

【請求項 5】

Cポリマーが、テトラフルオロエチレンと、カルボン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとを重合させてなる共重合体であって、イオン交換容量が0.8～1.9ミリ当量/g乾燥樹脂である請求項 1 ～ 4 いずれか記載の含フッ素ポリマーの回収方法。

【請求項 6】

Sポリマーが、テトラフルオロエチレンと、スルホン酸基を有するパーフルオ

ロビニルエーテルとを重合させてなる共重合体であって、イオン交換容量が0.8～1.3ミリ当量／g乾燥樹脂である請求項1～5いずれか記載の含フッ素ポリマーの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食塩電解などに使用された含フッ素イオン交換膜から含フッ素ポリマーを回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素イオン交換膜は、食塩電解により水酸化ナトリウムを製造する場合の電解槽の隔膜として広く使用されている。このような含フッ素イオン交換膜としては、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーのフィルムとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーのフィルムを2～4層積層した複層型のイオン交換膜、この複層型のイオン交換膜をポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE）からなる織布で補強したもの等が用いられている。

【0003】

また、電解中に発生するガスが膜表面に付着することを防止し、電解電圧を低減させる目的から、炭化ケイ素、酸化ジルコニウム等の無機粒子を複層型のイオン交換膜の表面に被覆させたものが用いられている。一方、イオン交換膜の表面には、電解中に鉄の酸化物またはその水和物を主とする析出物（以下、表面析出物という）が付着しやすい。

【0004】

従来、電解に使用されるイオン交換膜は性能が低下した場合、電解槽より取り外され、廃棄物として埋め立て等に使用され、処分されてきた。しかし、近年、環境に与える影響から、イオン交換膜を構成する含フッ素ポリマーを、イオン交換膜や燃料電池の膜の材料として回収し、再使用することが望まれている。

【0005】

カルボン酸基を有する含フッ素ポリマー、およびスルホン酸基を有する含フッ

素ポリマーをイオン交換膜から回収し、再使用するためには、両者を分別するだけでなく、上記イオン交換膜から前述した織布や無機粒子を除く必要がある。

#### 【0006】

含フッ素イオン交換膜から含フッ素ポリマーを回収する方法としては以下の方法が知られている。

例えば、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を有する2種以上の含フッ素ポリマー層からなる複層型含フッ素イオン交換膜を、酸型またはアルカリ金属塩型に転化した後、水溶性有機溶媒中に浸漬して各含フッ素ポリマーを溶出させ、その溶出液から各含フッ素ポリマーを回収する方法（特公平3-14860）、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーからなる複層型イオン交換膜を、含フッ素アルコール中に浸漬してスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを溶出させる方法（特開2000-86809）。

#### 【0007】

しかし、これらの方法においては、含フッ素ポリマーを溶解した後、濾過して無機粒子を除去するが、無機粒子が微粒子であるため濾過が困難であり、得られる含フッ素ポリマーの純度が低く再利用が難しい、含フッ素ポリマーの全量を溶解させるのに大量の溶媒を必要とする等の問題がある。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマー、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマー、および無機粒子を含有するイオン交換膜から、無機粒子を除去し、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマー、およびスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを各々高純度で効率よく回収する方法の提供を目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマー（以下、Cポリマーという）、およびスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー（以下、Sポリマーという）を含有し、表面に無機粒子が付着したイオン交換膜を溶媒により膨潤させて表面

の無機粒子を除去した後、Sポリマーの良溶媒であり、かつCポリマーの貧溶媒である溶媒に接触させ、主としてCポリマーからなる固形物とSポリマーを溶解した溶液とを、固液分離により回収することを特徴とする含フッ素ポリマーの回収方法を提供する。

#### 【0010】

ここで、無機粒子とは、ガスが付着するのを防ぐためにイオン交換膜の表面に付着させた炭化ケイ素または酸化ジルコニウムなどの粒子だけでなく、表面析出物等の粒子を含む。なお、本明細書中において、Cポリマーは酸型だけでなく、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーの一部または全部が塩型になっているものを含む。同様にSポリマーは酸型だけでなく、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの一部または全部が塩型になっているものを含む。

#### 【0011】

本発明によれば、イオン交換膜を溶媒で膨潤させて、イオン交換膜表面に付着する無機粒子を分離、除去した後、CポリマーおよびSポリマーを回収することにより、これらのポリマーを純度よく得ることができる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

膨潤したイオン交換膜から無機粒子を分離する方法としては以下の方法が挙げられる。

1) イオン交換膜を固定する。加熱還流、ポンプ循環等の方法で溶媒を連続的に供給し、イオン交換膜に接触させる。イオン交換膜が膨潤するにしたがい無機粒子がイオン交換膜から分離し、溶媒へ分散する。無機粒子の分離を促進させる目的から、溶媒をイオン交換膜に接触させるときにイオン交換膜を振動させてもよい。

#### 【0013】

2) イオン交換膜を適当な大きさ、好ましくは1～30cm角程度に裁断し、溶媒中に投入して攪拌する。攪拌時間は5時間以上、特には20時間以上が好ましい。イオン交換膜が膨潤するにしたがい無機粒子がイオン交換膜から分離し、溶媒へ分散する。このとき、膨潤を進行させる目的から、溶媒を加熱することが



好ましい。次いで、ふるいにかけ、ふるい上にイオン交換膜を残し、無機粒子を分散した溶媒と分離する、または、溶媒中の無機粒子を沈降させ、除去した後、イオン交換膜を抜き出す方法等により無機粒子を除去する。

## 【 0 0 1 4 】

本発明においてイオン交換膜を膨潤させる溶媒としては、CポリマーおよびSポリマーの溶解度が低いものが好ましい。具体的には水溶性の有機溶媒と水との混合溶媒が好ましい。好ましい水溶性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ジオキサン、アセトン、スルホラン、エチレングリコール類、プロピレングリコール類が挙げられる。なかでも、溶媒の回収および再使用のしやすさから、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、アセトンが好ましく、特に取扱いのしやすさからメタノールまたはエタノールが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

水溶性の有機溶媒と水との混合溶媒における水の含有割合は、水溶性の有機溶媒の種類、温度により異なるが、50質量%以上が好ましく、特に80～95質量%が好ましい。なお、特に好ましい有機溶媒と水との混合溶媒は、エタノールと水との混合溶媒であって、水の含有割合が60～98質量%であるものである。

## 【 0 0 1 6 】

イオン交換膜を膨潤させるときの温度は、溶媒等により異なるが、0～100℃が採用でき、特に15～50℃が好ましい。温度が高すぎる場合は、CポリマーおよびSポリマーの溶媒への溶解量が増え、CポリマーおよびSポリマーの回収率が低下する。イオン交換膜を膨潤させるときの圧力は常圧でも加圧でもよい。

## 【 0 0 1 7 】

また、食塩電解に用いられた後のイオン交換膜においては、含フッ素ポリマーは、カルボン酸基を有するものもスルホン酸基を有するものもほとんどがナトリウムと塩を形成している。したがって、本発明においては、後の工程でCポリマーとSポリマーを効率よく分離する目的から、イオン交換膜を膨潤させるときに

酸を添加し、CポリマーおよびSポリマーを塩型から酸型に変換するのが好ましい。

#### 【0018】

このとき用いる酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸等が好ましく、特に塩酸が好ましい。また、塩のほとんどを中和するためには、酸の添加量を、Cポリマー中の塩型イオン交換基とSポリマー中の塩型イオン交換基との合計に対して1当量以上とするのが好ましい。一方、酸の添加量は前記塩型イオン交換基の合計に対して10当量以下とするのが好ましい。また、使用する酸の好ましい濃度は、酸の種類により異なるが、0.5～20質量%である。

#### 【0019】

本発明においては、膨潤させたイオン交換膜をSポリマーの良溶媒であり、かつCポリマーの貧溶媒である溶媒（以下、分離溶媒という）に接触させて、主としてCポリマーからなる固形物とSポリマーを溶解した溶液とに分離し、回収する。

#### 【0020】

分離溶媒としては、Sポリマーの溶解度がCポリマーの溶解度の10倍以上であるものが好ましく、特に30倍以上であるものが好ましい。具体的には、エタノール、メタノール、水の含有割合が40質量%以下のエタノール水溶液、水の含有割合が40質量%以下のメタノール水溶液が好ましく、特にエタノールが好ましい。なお、分離溶媒の種類のみならず、温度や圧力を制御することにより溶解度の調整を行ってもよい。

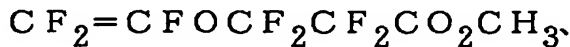
#### 【0021】

本発明の含フッ素ポリマーの回収方法は、CポリマーおよびSポリマーを含有する食塩電解用のイオン交換膜からCポリマーおよびSポリマーを回収するのに適している。

#### 【0022】

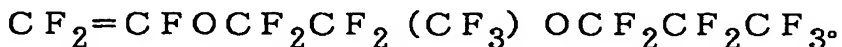
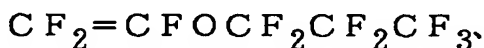
上記食塩電解用のイオン交換膜のCポリマーとしては、テトラフルオロエチレンと、カルボン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなり、イオン交換容量が0.8～1.9ミリ当量/g乾燥樹脂であるイオン交換膜が

挙げられる。上記共重合体としては、テトラフルオロエチレンとカルボン酸エステル基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体を前駆体とし、これを加水分解して得られるものが好ましい。ここで、カルボン酸エステル基を有するパーフルオロビニルエーテルとしては、以下に示すものが好ましい。



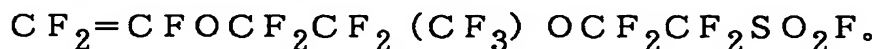
【 0 0 2 3 】

また、前駆体としてはテトラフルオロエチレン、カルボン酸エステル基を有するパーフルオロビニルエーテルとともに、さらに以下に示すパーフルオロビニルエーテルを重合させてなる 3 元系の共重合体も好ましい。



【 0 0 2 4 】

また、上記食塩電解用のイオン交換膜の S ポリマーとしては、テトラフルオロエチレンと、スルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体であって、イオン交換容量が 0.8～1.3 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であるイオン交換膜が挙げられる。上記共重合体としては、テトラフルオロエチレンと、側鎖にスルホンフルオライド基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体を前駆体とし、これを加水分解して得られるものが好ましい。ここで、スルホンフルオライド基を有するパーフルオロビニルエーテルとしては、以下に示すものが好ましい。



【 0 0 2 5 】

また、本発明においてはイオン交換膜が P T F E からなる織布等の補強材と積層されている場合は、補強材を、無機粒子を除去する際に除去してもよく、別途除去工程を設けて除去してもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、CポリマーおよびSポリマーは、いずれも純度が90%以上、好ましくは95%以上で回収できる。このように、CポリマーおよびSポリマーを、それぞれ高純度で回収できるので、回収後、精製することなく再利用することも可能である。ただし、用途によりさらなる純度の向上が必要な場合は精製を行う。精製の方法としては、CポリマーおよびSポリマーとも、メタノール等のアルコール中で硫酸存在下、加熱処理し、生成するCポリマーのエステル体等を取り除く方法が好ましい。

## 【0027】

本発明で回収されるCポリマーは燃料電池用の膜材料、食塩電解用のイオン交換膜の材料として再使用できる。Sポリマーは燃料電池の膜材料、食塩電解用のイオン交換膜の材料、フッ素樹脂系繊維の材料として使用できる。本発明で回収される各ポリマーは無機粒子の含有量が低いことから、特に、燃料電池用の膜材料等の電子材料用途に好適である。

## 【0028】

本発明の含フッ素ポリマーの回収方法の具体例は次のようになる。

無機粒子およびPTFEの織布を含むイオン交換膜を裁断したものを酸溶液、例えば10質量%の塩酸水溶液とエタノールとの混合溶液（体積比：10質量%の塩酸水溶液／エタノール＝90％／10％）で処理する。次いで、ふるいで濾過を行い、得られる濾物を水等の洗浄液で洗い無機粒子を除去する（濾物がポリマー成分であり、濾液中に無機粒子が分散する）。濾物を分離溶媒、例えばエタノールに接触させ、Cポリマーを主成分とする固形物と、Sポリマーを溶解した溶液とに分離させる。Cポリマーを主成分とする固形物は、メタノールなどの溶媒で溶解し、濾過によりPTFEの織布を分離、除去する。

## 【0029】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例（例1～3）および比較例（例4）を説明する。

## 【例1】

イオン交換膜として、Cポリマーからなる膜と、Sポリマーからなる膜と、PTFEからなる織布とが積層され、無機粒子を含有するイオン交換膜であり、食

塩電解に使用したものを用意した。Cポリマーは、テトラフルオロエチレンとカルボン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体のナトリウム塩であり、イオン交換容量が1.8ミリ当量/g乾燥樹脂である。Sポリマーはテトラフルオロエチレンとスルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体のナトリウム塩であって、イオン交換容量が1.1ミリ当量/g乾燥樹脂である。

## 【0030】

冷却器、攪拌機を備えた500mlフラスコに、10質量%塩酸水溶液180g、エタノール20gを入れ、上記イオン交換膜を2cm角に裁断したもの9.03g（Cポリマー：7.50g、Sポリマー：0.86g、織布：0.54g、炭化ケイ素：0.03g、酸化ジルコニウム：0.04g、表面析出物（鉄元素換算）：0.06g）を添加した。20℃で15時間攪拌した後、10メッシュのふるい（井内盛栄堂製：以下同じ）で濾過を行った。得られた固体の濾物と水200gを500mlフラスコに入れ、20℃で30分攪拌後、10メッシュのふるいで濾過を行った。この濾物と水とを混合、攪拌した後、濾過を行う操作を3回繰り返し、無機粒子を除去した。

## 【0031】

無機粒子が除去された濾物とエタノール200gを500mlフラスコに入れ、60℃で15時間還流した後、10メッシュのふるいで濾過を行い、CポリマーおよびPTFEからなる織布を濾物として、Sポリマーが溶解したエタノール溶液を濾液として取り出した。ここで、60℃におけるエタノールに対するSポリマーの溶解度は、該エタノールに対するCポリマーの溶解度の50倍である。

## 【0032】

次いで、得られた濾液を4000rpmで30分間遠心分離し、その上澄み液を0.3μmの濾紙（東洋濾紙製：以下同じ）で濾過を行った後、メタノールを留去し、無色透明な酸型のSポリマーを収率69.5%で得た。

## 【0033】

また、Cポリマー、およびPTFEからなる織布を含む濾物とメタノール200gをフラスコに入れ、60℃で15時間還流した後、10メッシュのふるいで

濾過を行い、P T F E かなる織布を除去した。次いで、濾液を 4 0 0 0 r p m で 3 0 分間遠心分離し、その上澄み液を 0. 3  $\mu$  m の濾紙で濾過を行った後、メタノールを留去し、無色透明な酸型の C ポリマーを収率 8 7. 4 % で得た。

## 【0034】

得られた C ポリマーおよび S ポリマーのそれぞれについて、炭化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび表面析出物（鉄元素換算）の含有量を I C P （高周波誘導結合プラズマ発光分光分析）により測定したところ、すべて 1 0 p p m 以下であった。また  $^{19}\text{F}$ -NMR（超電導核磁気共鳴分析）よりポリマー純度を測定したところ、C ポリマーの純度は 9 5 % であり、S ポリマーの純度は 9 5 % であった。

## 【0035】

また、以下のようにして C ポリマーをさらに高純度化した。冷却器、攪拌機を備えた 5 0 m l フラスコに、得られた C ポリマー 0. 4 g、メタノール 1 9. 6 g および濃硫酸 0. 0 2 g を入れ、約 5 8  $^{\circ}\text{C}$  で 6 時間、攪拌下、還流させた。冷却後、3  $\mu$  m のメンブレンフィルターで濾過を行い、濾物として得た C ポリマーを  $^{19}\text{F}$ -NMR で分析したところ、純度は 9 9 % であった。

## 【0036】

また、以下のようにして S ポリマーをさらに高純度化した。冷却器、攪拌機を備えた 5 0 m l フラスコに、得られた S ポリマー 0. 4 g、メタノール 1 9. 6 g および濃硫酸 0. 0 2 g を入れ、約 5 8  $^{\circ}\text{C}$  で 6 時間、攪拌下、還流させた。冷却後、3  $\mu$  m のメンブレンフィルターで濾過を行い、濾液として得た S ポリマーのメタノール溶液を  $^{19}\text{F}$ -NMR で分析したところ、純度は 9 9 % であった。

## 【0037】

## 【例 2】

1 0 質量% の塩酸水溶液のかわりに水を用いた以外は、例 1 と同様にしてイオン交換膜から無機粒子を除去した。次いで、例 1 と同様の操作を行い、無色透明のナトリウム塩型の S ポリマーを収率 5 7. 4 % で得、無色透明のナトリウム塩型の C ポリマーを収率 7 6. 4 % で得た。

## 【0038】

得られた S ポリマーおよび C ポリマーのそれぞれについて、炭化ケイ素、酸化

ジルコニウム、表面析出物（鉄元素換算）の含有量を I C P にて測定したところ、すべて 1 0 p p m 以下であった。また  $^{19}\text{F}$ -NMR より純度を測定したところ、S ポリマーの純度は 9 0 % であり、C ポリマーの純度は 9 5 % であった。

## 【 0 0 3 9 】

## 〔例 3〕

イオン交換膜として以下の膜 9. 3 4 g を用いた以外は例 2 と同様にして無色透明なナトリウム塩型の S ポリマーを収率 7 6. 5 % で得、無色透明なナトリウム塩型の C ポリマーを収率 5 3. 4 % で得た。

## 【 0 0 4 0 】

使用したイオン交換膜は、C ポリマーからなる膜 2. 2 0 g と、S ポリマー（S ポリマー a という）からなる膜 4. 4 0 g と、別の S ポリマー（S ポリマー b という）からなる膜 1. 8 9 g と、P T F E からなる織布 0. 5 8 g とが積層され、無機粒子（酸化ジルコニウム 0. 1 4 g および表面析出物（鉄元素換算） 0. 1 3 g）を含有するイオン交換膜であり、食塩電解に使用したものである。

## 【 0 0 4 1 】

C ポリマーは、テトラフルオロエチレンとカルボン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体のナトリウム塩であって、イオン交換容量が 1. 0 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であるもの、S ポリマー a はテトラフルオロエチレンとスルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体のナトリウム塩であって、イオン交換容量が 1. 0 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であるもの、S ポリマー b はテトラフルオロエチレンとスルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体のナトリウム塩であって、イオン交換容量が 1. 0 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であるものである。

## 【 0 0 4 2 】

得られた S ポリマーおよび C ポリマーのそれぞれについて、酸化ジルコニウムおよび表面析出物（鉄元素換算）の含有量を I C P にて測定したところ、すべて 1 0 p p m 以下であった。また  $^{19}\text{F}$ -NMR よりポリマー純度を測定したところ、S ポリマーの純度は 9 4 % であり、C ポリマーの純度は 9 0 % であった。

## 【 0 0 4 3 】

## 【例4】

例3で用いたのと同じイオン交換膜を用い、例3と同様にしてイオン交換膜から無機粒子を除去した。これにメタノール200gを加え、60℃で15時間還流した後、10メッシュのふるいで濾過を行い、PTFEからなる織布を濾物として、CポリマーおよびSポリマーの混合溶液を濾液として得た。この濾液を4000rpmで30分間遠心分離し、その上澄み液を0.3μmの濾紙で濾過を行った後メタノールを留去し、CポリマーとSポリマーの混合物を固体として得た。この混合物とエタノール200gをフラスコに入れ、60℃で15時間還流した後、0.3μmの濾紙で濾過を行い、濾物としてナトリウム塩型のCポリマーを収率51.1%で得た。さらに濾液中のエタノールを留去してナトリウム塩型のSポリマーを収率71.3%で得た。

## 【0044】

SポリマーおよびCポリマーのそれぞれについて、酸化ジルコニウム、表面析出物（鉄元素換算）の含有量をICPにて測定したところ、すべて10ppm以下であった。また、<sup>19</sup>F-NMRよりポリマー純度を測定したところ、Sポリマーの純度は93%であり、Cポリマーの純度は82%であった。

## 【0045】

## 【発明の効果】

本発明により、使用後の含フッ素イオン交換膜中の含フッ素ポリマーが効率よく、簡便に回収できる。上記含フッ素ポリマーのリサイクル工程が確立でき、廃棄物の低減が図られる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 食塩電解などに使用された後のイオン交換膜から含フッ素ポリマーを効率よく簡便なに回収する方法の提供。

【解決手段】 カルボン酸基を有する含フッ素ポリマー（以下、Cポリマーという）、およびスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー（以下、Sポリマーという）を含有し、表面に無機粒子が付着したイオン交換膜を溶媒により膨潤させて表面の無機粒子を除去した後、Sポリマーの良溶媒であり、かつCポリマーの貧溶媒である溶媒に接触させ、主としてCポリマーからなる固形物とSポリマーを溶解した溶液とを、固液分離により回収する含フッ素ポリマーの回収方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 0 8 0 3 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 丁目 2 番 1 0 号

氏 名 セイミケミカル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日	1999年12月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名	旭硝子株式会社